

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

Hong *et al.*

Appl. No.: *To Be Assigned*

Filed: February 19, 2004

For: **Ceramic Nanocomposite Powders
Reinforced With Carbon Nanotubes
and Their Fabrication Process**

Confirmation No.: *To Be Assigned*

Art Unit: *To Be Assigned*

Examiner: *To Be Assigned*

Atty. Docket: 2236.0010000/JUK/SMW

**Claim For Priority Under 35 U.S.C. § 119(a)-(d)
In Utility Application**

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) is hereby claimed to the following priority document, filed in a foreign country within twelve (12) months prior to the filing of the above-referenced United States utility patent application:

Country	Priority Document Appl. No	Filing Date
Republic of Korea	10-2003-0011815	February 25, 2003

A certified copy of each listed priority document is submitted herewith. Prompt acknowledgment of this claim and submission is respectfully requested.

Respectfully submitted,

STERNE, KESSLER, GOLDSTEIN & FOX P.L.L.C.



Judith U. Kim
Attorney for Applicants
Registration No. 40,679

Date: February 19, 2004

1100 New York Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20005-3934
(202) 371-2600

231295.1



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0011815
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 02월 25일
Date of Application FEB 25, 2003

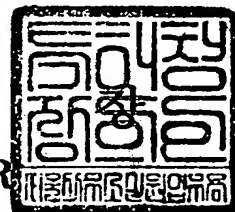
출원인 : 한국과학기술원
Applicant(s) Korea Advanced Institute of Science and Technology



2003 년 04 월 17 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2003.02.25
【국제특허분류】	B82B
【발명의 명칭】	탄소나노튜브로 강화된 나노복합분말의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Fabrication Method of Nano-Composite Powders Reinforced with Carbon Nanotubes
【출원인】	
【명칭】	한국과학기술원
【출원인코드】	3-1998-098866-1
【대리인】	
【성명】	황이남
【대리인코드】	9-1998-000610-1
【포괄위임등록번호】	2002-072734-5
【발명자】	
【성명의 국문표기】	홍순형
【성명의 영문표기】	HONG, Soon Hyung
【주민등록번호】	531008-1024311
【우편번호】	305-755
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 99, 한빛아파트 121동 301호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	차승일
【성명의 영문표기】	CHA, Seung Il
【주민등록번호】	741004-1449011
【우편번호】	305-701
【주소】	대전광역시 유성구 구성동 373-1 한국과학기술원 재료공학과
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

김경태

【성명의 영문표기】

KIM, Kyung Tae

【주민등록번호】

770515-1790419

【우편번호】

305-701

【주소】

대전광역시 유성구 구성동 373-1 한국과학기술원 재료공학과

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

이경호

【성명의 영문표기】

LEE, Kyong Ho

【주민등록번호】

781211-1380117

【우편번호】

305-701

【주소】

대전광역시 유성구 구성동 373-1 한국과학기술원 재료공학과

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

모찬빈

【성명의 영문표기】

MO, Chan Bin

【주민등록번호】

800507-1656910

【우편번호】

305-701

【주소】

대전광역시 유성구 구성동 373-1 한국과학기술원 재료공학과

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 황이남 (인)

【수수료】

【기본출원료】

15 면 29,000 원

【가산출원료】

0 면 0 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

5 항 269,000 원

1020030011815

출력 일자: 2003/4/18

【합계】	298,000 원
【강면사유】	정부출연연구기관
【강면후 수수료】	149,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 (a) 탄소나노튜브를 적당한 분산용액에 혼합하는 단계; (b) 상기 분산용액을 초음파 처리하는 단계; (c) 단계 b의 분산용액내에 기지물질을 혼합하는 단계; (d) 단계 c의 분산용액을 초음파 처리하는 단계; 및 (e) 단계 d의 분산용액을 하소하는 단계를 포함하는 탄소나노튜브가 기지내에 분산된 나노복합분말의 제조방법을 개시한다. 상기 구성에 의하면 다중벽 탄소나노튜브가 기지내에 균일하게 분산되어 분자수준의 화학결합을 형성하고, 탄소나노튜브의 초기 설계 부피분율을 최종산물에서도 그대로 유지할 수 있어 복합재료 제조시 재현성 및 신뢰성을 확보할 수 있다.

【대표도】

도 1

【명세서】

【발명의 명칭】

탄소나노튜브로 강화된 나노복합분말의 제조방법{Fabrication Method of Nano-Composite Powders Reinforced with Carbon Nanotubes}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 나노복합분말의 개념도

도 2는 본 발명에 따른 탄소나노튜브로 강화된 나노복합분말의 제조방법의 공정도

도 3(a) 및 (b)는 본 발명에 따른 다중벽 탄소나노튜브 분말의 SEM 사진

도 4(a) 및 (b)는 본 발명에 따른 초음파 공정을 거친 탄소나노튜브의 분산용액과 용액내의 분산도를 나타내는 SEM사진

도 5는 본 발명에 따른 하소공정을 거친 나노복합분말의 XRD 그래프

도 6(a) 내지 (c)는 본 발명에 따른 하소공정을 거친 탄소나노튜브/알루미나 나노 복합분말의 SEM사진

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<7> 본 발명은 탄소나노튜브로 강화된 나노복합분말의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 다중벽 탄소나노튜브가 기지내에 균일하게 분산되어 분자수준의 화학결합을

형성하고, 탄소나노튜브의 초기 설계 부피분율을 최종산물에서도 그대로 유지할 수 있는 복합재료의 제조방법에 관한 것이다.

<8> 현재 탄소나노튜브는 세라믹 뿐만 아니라 폴리머, 금속복합재료에서 강화재로 사용하려는 연구가 활발히 진행중이다. C.L.Xu 등(C.L.Xu, B.Q.Wei, R.Z.Ma, J.Liang, X.K.Ma, D.H.Wu, Carbon 37, 855~858, 1999)은 탄소나노튜브가 강화된 Al 금속복합재료 제조에 있어 알루미늄 분말과 탄소나노튜브 분말의 혼합 및 핫 프레스(hot press)를 통한 소결법을 이용하여 고강도, 고전기전도도의 복합재료를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 또한 Ch.Laurent 등(Ch.Laurent, A.Peigney, O.Dumortier and A.Rousset, Journal of European Ceramic Society)은 핫 프레스 방법을 이용하여 탄소나노튜브-Fe-알루미나 복합재료를 탄소나노튜브의 질량분율 2~15%까지 제조하여 파괴강도와 파괴인성을 개선하는 내용이 개시되어 있다.

<9> 그러나, 기존의 공정은 탄소나노튜브와 원료 기지 분말상태의 단순 혼합수준에 그치고 있는 실정으로 이에 의해서는 특성의 향상을 도모하기가 곤란한 실정이다. 즉 분말 수준의 혼합으로는 복합재료 제조시 미세조직에서 높은 기공도, 강화재 응집 등의 복합재료 특성에 영향을 미치는 요인들을 제거할 수 없게 된다. 이런 결과는 기존의 탄소나노튜브 강화 복합재료 제조분야에서 대부분 원재료에서 바로 실제품까지 획득하고자 하는 경향이 지배적이고, 분말의 혼합과 소결 중에 기지재료 사이의 확산경로를 탄소나노튜브가 둘러싸므로써 고밀도화를 방해하기 때문에 발생된다.

<10> 이에 기존의 공정을 개선하여 제품의 양산성이 뛰어난 분말상태의 1차 제품을 먼저 생산하고, 제조된 분말을 사용하여 그 응용범위의 확대가 용이한 복합재료에 응용가능한 건전한 분말상태가 요구되고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<11> 본 발명은 상기한 종래기술의 제반 문제를 해결하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 다중벽 탄소나노튜브가 기지내에 균일하게 분산되어 분자수준의 화학결합을 형성하고, 탄소나노튜브의 초기 설계 부피분율을 최종산물에서도 그대로 유지할 수 있어 복합재료 제조시 재현성 및 신뢰성을 확보할 수 있는 나노복합재료의 제조방법을 제공함에 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<12> 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명은 (a) 탄소나노튜브를 적당한 분산용액에 혼합하는 단계; (b) 상기 분산용액을 초음파 처리하는 단계; (c) 단계 b의 분산용액내에 기지물질을 혼합하는 단계; (d) 단계 c의 분산용액을 초음파 처리하는 단계; 및 (e) 단계 d의 분산용액을 하소하는 단계를 포함하는 탄소나노튜브가 기지내에 분산된 나노복합분말의 제조방법을 제공한다.

<13> 이하 본 발명의 내용을 보다 상세히 설명하기로 한다.

<14> 탄소나노튜브는 통상 30GPa급의 강도와 1TPa급의 탄성계수를 가지며, 본 발명에 사용가능한 탄소나노튜브는 특별한 한정을 요하는 것은 아니나, 바람직하게는 가로세로비 (aspect ratio)가 큰 것으로 보다 바람직하게는 10~1,000이 좋다. 또한 바람직하게는 95%이상의 고순도 탄소나노튜브가 좋다. 본 발명의 바람직한 실시예에서는 다중벽 탄소나노튜브의 직경이 약 10~40nm이고, 5 μ m길이의 튜브 형상이며, 세라믹 뿐만 아니라 폴리머, 금속복합재료에서 강화재로 사용이 가능한 탄소나노튜브가 개시되어 있다.

<15> 분산용액은 탄소나노튜브의 다발을 분리시키기 위한 것으로 탄소나노튜브를 관능기화(fucntionalization: 용액내에서 탄소나노튜브 둘레에 관능기가 생성된 상태)시킬 수 있는 것인 한 특별한 한정을 요하지는 않는다. 이러한 분산용액의 예로는, 질산용액, 틀루엔, N,N-디메틸프름아마이드, 디클로로카벤, 티오닐클로라이드 등이 있으며, 바람직하게는 용액의 특성이 간단하면서 탄소나노튜브의 카르복실화로 인해 분산능을 우수하게 하는 질산용액이다.

<16> 초음파 처리는 분산용액 내에서 탄소나노튜브의 분산을 더욱 촉진시킨다. 이때 적용가능한 초음파의 조건은 특별히 한정되지는 아니하며, 바람직하게는 40~50W, 40~60KHz 정도로서 충분하다. 이러한 요건을 만족하는 장치의 예로는 일반적으로 사용되는 초음파 세척장치가 있으며, 본 발명의 실시예에서는 모델명: 08893-16(42kHz), Cole-Parmer 의 장치가 이용되었다.

- <17> 기지물질은 탄소나노튜브의 분산으로 강화를 요하는 모든 물질이 포함될 수 있다. 이러한 기지로 될 수 있는 물질은 수용성의 금속염으로 존재가능한 산화물을 포함하며, 예로는, 알루미늄 산화물, 구리 산화물 등이 있다.
- <18> 본 발명의 실험결과 최종분말에서 탄소나노튜브의 함량은 초기 설계시 적용된 정도로서 동일하게 유지되어짐이 확인되었다. 따라서 분산용액에 첨가되는 기지물질의 농도는 최종 분말에서 기지의 강화를 위해 요구되는 탄소나노튜브의 함량에 따라 상대적으로 정해질 수 있다.
- <19> 기지물질이 혼합된 후에 2차적인 초음파 처리를 수행한다. 이 경우 초음파 처리는 1차 처리에서와 실질적으로 동일한 조건으로 수행할 수 있다. 이러한 초음파 처리는 분산용액내에서 탄소나노튜브와 기지물질의 고른 분산과 분자수준의 화학결합을 유도한다.
- <20> 하소과정은 바람직하게는 탄소나노튜브가 손상을 입지 않는 분위기, 예로는 진공 또는 환원가스분위기에서 수행하는 것이 좋고, 구체적인 하소조건은 기지물질을 하소하는데 통상적으로 요구되는 조건으로 수행할 수 있다. 이에 Bayer법이 이용될 수 있으며, 하소과정을 통해 수소, 수증기, 질소 등의 기체를 제거하여 최종적으로 탄소나노튜브 강화 나노복합분말을 제조하게 된다.

<21> 상기 과정을 거쳐 얻어지는 탄소나노튜브 강화 나노복합분말은 탄소나노튜브가 기지내에 분산되어진 형태로서 그 예가 도 1(기지물질: 알루미늄 산화물, CNT: 탄소 나노튜브)에 도시되어 있다. 이는 기지분말의 소결성을 향상시키기 위해 기지 분말 표면에 탄소나노튜브가 덮이는 현상을 방지한다

<22> 도 2는 본 발명에 의한 탄소나노튜브 강화 복합분말을 제조하는 공정도로서, 이하 본 발명을 도 2의 공정에 의한 실시예로서 보다 자세히 설명하기로 한다. 실시예에 개시된 기지로는 알루미나 분말이며, 이를 위해 혼합된 기지물질은 알루미늄 수산화물이 이용되었다. 다만 이들 실시예는 본 발명의 내용을 이해하기 위해 제시되는 것일 뿐 본 당업자라면 다양한 기지물질의 적용이 가능함을 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 권리범위가 이들 실시예에 한정되어지는 것으로 해석되어져서는 아니된다

<23> <실시예>

<24> 본 발명에는 도 3(a), (b)와 같은 다중벽 탄소나노튜브 분말(대략 30~100 μ m정도로 분포)을 사용하여 알루미나 복합분말을 제조하였다. 첫 단계로서 다중벽 탄소나노튜브의 분산용액을 제조하기 위하여 65% 질산용액 500ml에 다중벽 탄소나노튜브 50mg을 첨가한 후, 50W, 45kHz의 초음파를 약 2시간동안 가해주었다. 이 공정을 통해 탄소나노튜브가 분산된 질산 용액을 제조하였다. 이러한 공정은 탄소나노튜브의 분산과 함께 탄소나노튜브가 분말사이의 확산경로를 열어주게 한다. 제조된 용액과 용액내에서 실제로 탄소나노튜브가 분산된 형태를 보여주는 SEM사진은 도 4(a)와 (b)에 각각 나타낸 바와 같다.

<25> 1차 공정 후에 탄소나노튜브의 부피분율을 10vol%로 제조하기 위하여 알루미늄 수산화물($\text{Al}(\text{OH})_3$) 1.7g을 제조된 용액에 첨가한 후, 1차 공정에서와 같은 50W, 45kHz 강도의 초음파공정을 2시간 동안 수행하였다. 이러한 공정은 용액내에서 탄소나노튜브와 알루미늄 수산화물의 고른 분산과 초음파로 인한 분자수준의 화학결합을 유도한다. 초음파 후에 얻어진 용액을 약 100℃ 정도로 가열하여 수분을 증발시킨 후, 10^{-3} torr 진공에 온도 1100℃에서 하소(calcination)시켰다. 이로써 탄소나노튜브가 분산된 상태에서 알루미늄 분말이 제조되는 2차 공정을 수행한 후에 탄소나노튜브 강화 알루미나 복합분말을 제조하였다.

<26> 하소 공정 후 분말의 종류와 상을 확인하기 위하여 XRD 분석을 실시하였고, 도 5와 같이 알파 알루미나($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)임을 확인하였다. 더불어 원소분석을 통하여 제조된 분말 내에 탄소나노튜브의 함량을 원소분석기를 통하여 확인하였다. 이 결과를 하기 표 1에서 볼 수 있다.

<27> 하소공정 후의 획득한 분말의 상태를 얻기 위하여 도 6과 같이 탄소나노튜브 강화 알루미나 복합분말의 SEM사진을 얻었으며, 원소분석기를 통한 분말내 탄소나노튜브의 함량은 표 1과 같이 초기에 설계한 탄소나노튜브의 부피분율 10vol%과 제조된 분말에서의 부피분율이 일치함을 확인하였다.

<28> <표 1> 탄소나노튜브/알루미나 나노복합분말에 함유된 탄소나노튜브 분율 측정 결과

<29>	설계부피분율 (vol%)	다중벽 탄소나노튜브 분말 및 혼합물 첨가비(g)		측정질량분율 (wt%)	부피분율 (vol%)
		다중벽탄소나노튜브	알루미늄 수산화물		
	10	0.05	1.7	3.9	9.2

【발명의 효과】

<30> 본 발명에 의하면 다중벽 탄소나노튜브가 기지내에 균일하게 분산되어 분자수준의 화학결합을 형성하고, 탄소나노튜브의 초기 설계 부피분율을 최종산물에서도 그대로 유지할 수 있어 복합재료 제조시 재현성 및 신뢰성을 확보할 수 있다. 또한 나노복합분말을 제조하기 위해 요구되는 장치설비의 부담이 없고, 제조과정이 용이하여 대량생산이 용이하다.

<31> 기존의 탄소나노튜브에 대한 연구가 나노튜브의 분산, 기초적인 기능화 (functionalization) 및 배열 등 특히 전자소자 분야에 국한되던 것이 비해, 본 발명은 탄소나노튜브를 이용하는 금속 및 세라믹 복합재료제조의 기반되는 기술을 제공할 수 있다. 따라서 향후 우주항공산업, 고성능 기계부품산업, 의료산업 등 전분야에 걸쳐 응용이 가능하다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

(a) 탄소나노튜브를 적당한 분산용액에 혼합하는 단계; (b) 상기 분산용액을 초음파 처리하는 단계; (c) 단계 b의 분산용액내에 기지물질을 혼합하는 단계; (d) 단계 c의 분산용액을 초음파 처리하는 단계; 및 (e) 단계 d의 분산용액을 하소하는 단계를 포함하는 탄소나노튜브가 기지내에 분산된 나노복합분말의 제조방법

【청구항 2】

제 1항에 있어서,

단계 a의 분산용액은 질산용액, 톨루엔, N,N-디메틸프름아마이드, 디클로로카벤, 티오닐클로라이드 용액인 제조방법

【청구항 3】

제 1항에 있어서,

기지물질은 수용성의 금속염으로 존재가능한 산화물인 제조방법

【청구항 4】

제 1항 또는 제 3항에 있어서,

기지물질은 알루미늄 산화물, 구리 산화물인 제조방법

【청구항 5】

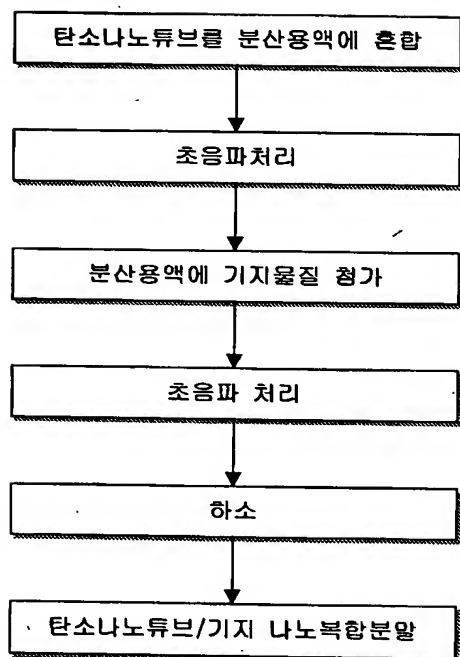
제 1항의 방법으로 제조되는 탄소나노튜브가 기지내에 분산된 나노복합분말

【도면】

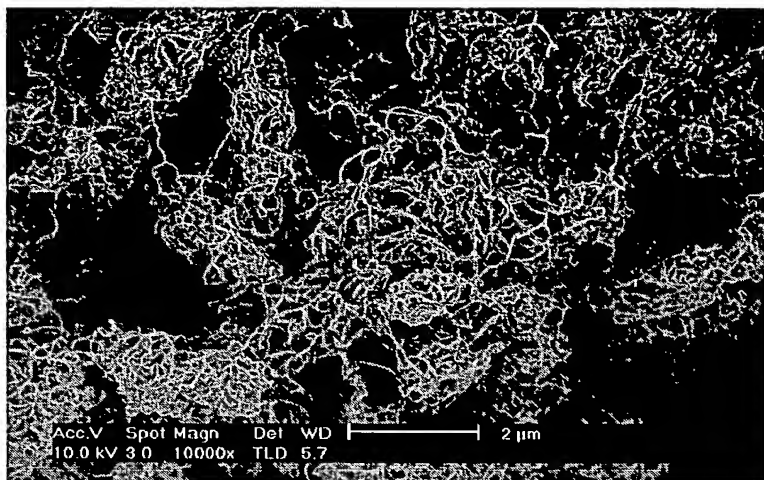
【도 1】



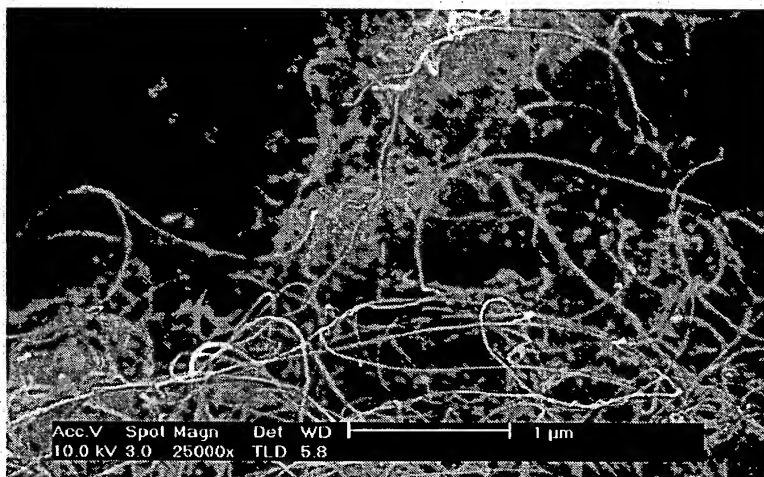
【도 2】



【도 3】

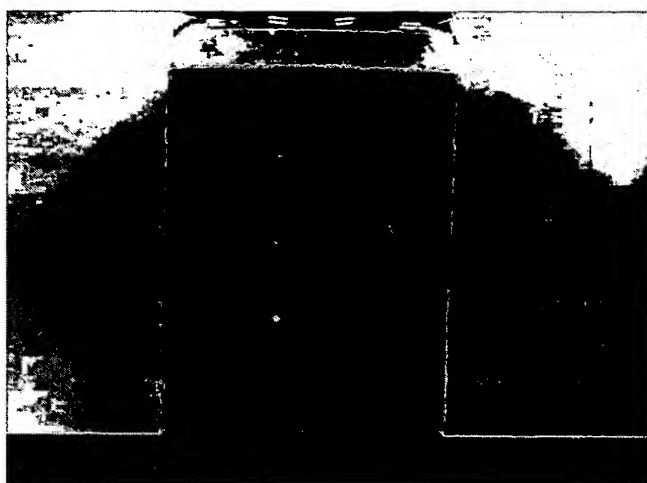


(a)

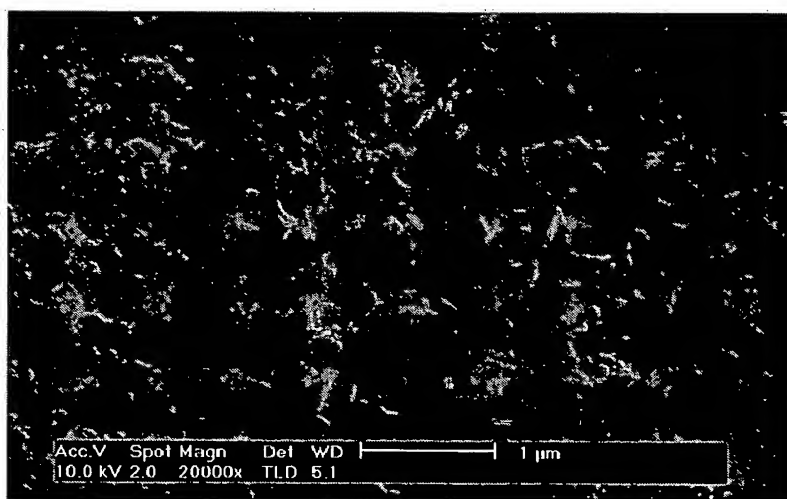


(b)

【도 4】

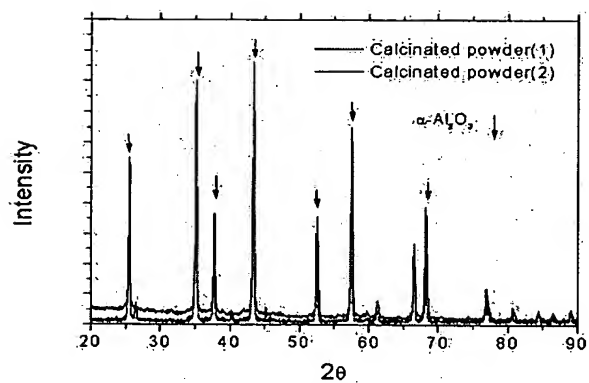


(a)

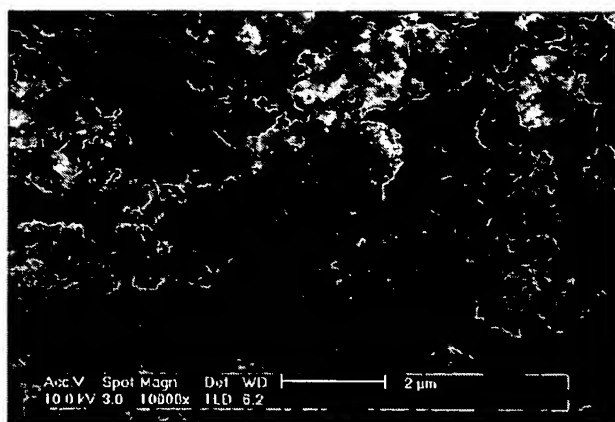


(b)

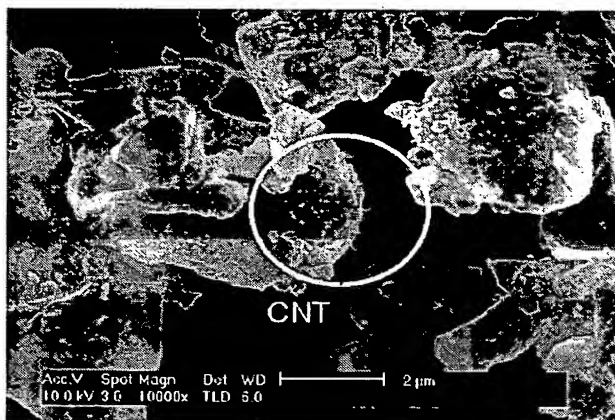
【도 5】



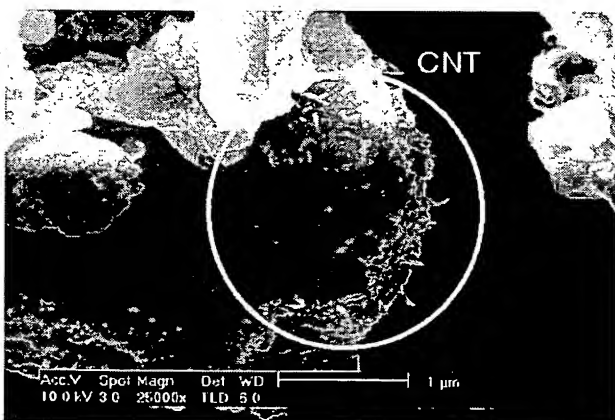
【도 6】



(a)



(b)



(c)